

## POLYMER COMPOUND AND ITS PRODUCTION

**Publication number:** JP2000344836 (A)

**Publication date:** 2000-12-12

**Inventor(s):** WATANABE OSAMU; TAKEDA TAKANOBU; HATAKEYAMA JUN; KOBAYASHI TOMOHIRO; ISHIHARA TOSHINOBU; WATANABE ATSUSHI

**Applicant(s):** SHINETSU CHEMICAL CO

**Classification:**

**- international:** *G03F7/032; C08F212/14; G03F7/032; C08F212/00*; (IPC1-7): C08F212/14; G03F7/032

**- European:**

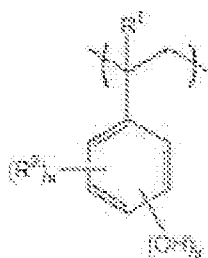
**Application number:** JP20000060992 20000306

**Priority number(s):** JP20000060992 20000306; JP19990082884 19990326

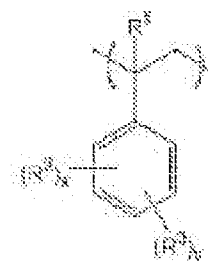
Abstract of **JP 2000344836 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain polymer compound used as a base resin of a resist material to form a very fine pattern for the production of VLSIs, which compound is a phenol derivative dendrimer or hyperbranched polymer having a specified weight-average molecular weight.

**SOLUTION:** Provided is a high-molecular compound having a weight-average molecular weight of 500-10,000,000. It is desirably one which comprises repeating units of formulae I and/or II and repeating units of formula III and in which the number of repeating units of formula III is 1-1,000.; In the formulae, R<sub>1</sub> is H or methyl; R<sub>2</sub> is a 1-30C linear, branched, or cyclic alkyl, or a 6-30C aryl; R<sub>3</sub> is OH or OR<sub>4</sub> (wherein R<sub>4</sub> is a not acid-stable group or an acid-stable group); x is 0 or a positive integer; y is a positive integer; x+y<=5; and R<sub>5</sub> is a 1-30C linear, branched, or cyclic alkylene, or a 6-30C arylene, provided that they may be suitably combined with each other or may be interrupted with an ether bond or an ester bond.



I



II



III

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-344836  
(P2000-344836A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000. 12. 12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 36 頁)

(21)出願番号	特願2000-60992(P2000-60992)
(22)出願日	平成12年3月6日(2000. 3. 6)
(31)優先権主張番号	特願平11-82884
(32)優先日	平成11年3月26日(1999. 3. 26)
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者	渡辺 修 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(72)発明者	武田 隆信 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーからなる重量平均分子量が500～10,000,000の高分子化合物。

【効果】 本発明のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーの新規高分子化合物は、通常の線状高分子化合物とは基本的に異なり、例えば、この新規高分子化合物をレジスト材料のベース樹脂として用いた場合、ポリマーのサイズは解像度に比例しており、サイズを小さくすると線状高分子化合物では強度が足りないという欠点があるが、この新規高分子化合物はポリマーのサイズを任意に変えることが可能であり、この新規高分子化合物は強度を保ちつつサイズを小さくできる特徴を持つ。従って、従来のレジスト材料にない、高解像性、感度、プラズマエッチング耐性に優れたレジスト材料を与える。

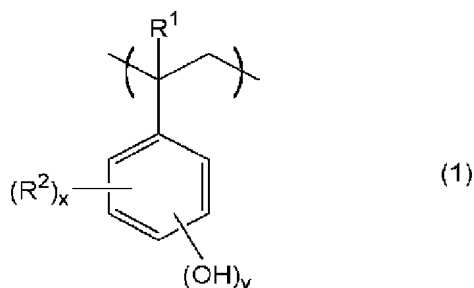
【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーからなる重量平均分子量が500～10,000,000の高分子化合物。

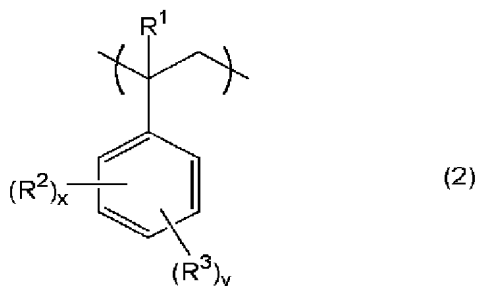
【請求項2】 下記繰返し単位(I)及び／又は繰返し単位(II)と繰返し単位(III)とからなり、単位(III)の個数が1～1,000である請求項1記載の高分子化合物。

【化1】

単位(I)：



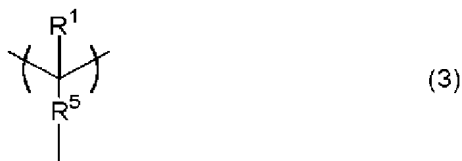
単位(II)：



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は同一又は異種の炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～30のアリール基を示す。 $R^3$ は水酸基又は $OR^4$ 基を示し、 $R^4$ は酸不安定基又は酸安定基を示す。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。)

【化2】

単位(III)：



(式中、 $R^1$ は上記と同様である。 $R^5$ は炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6～30のアリーレン基で、これらが組み合わされていてもよく、エーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。)

【請求項3】 単位(III)が、下記式(3a)

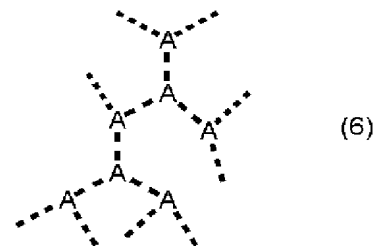
【化3】



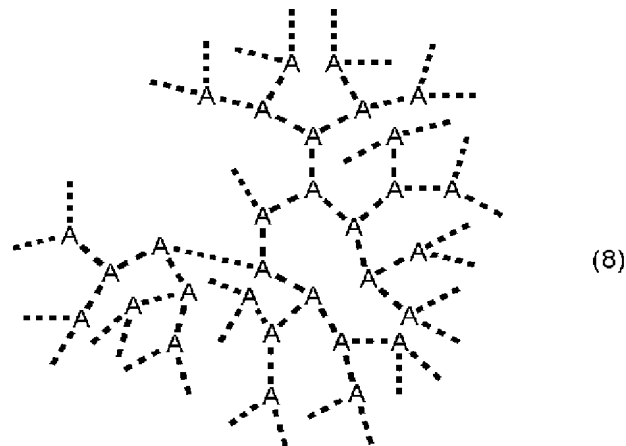
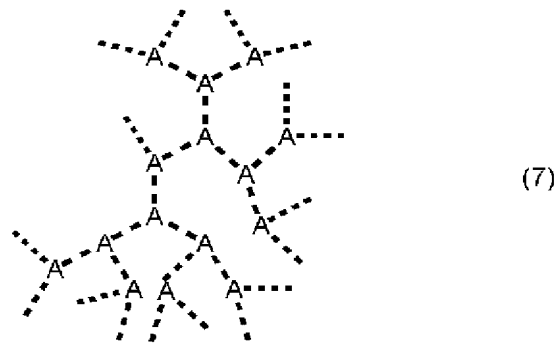
(式中、 $X$ は、単結合、又はヒドロキシ基又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)で示されるものである請求項2記載の高分子化合物。

【請求項4】 デンポリマー又はハイパーブランチポリマーが、下記式(4)～(8)で示される繰返し単位を有するものである請求項2又は3記載の高分子化合物。

【化4】



【化5】

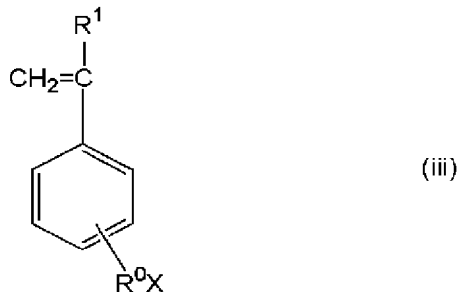
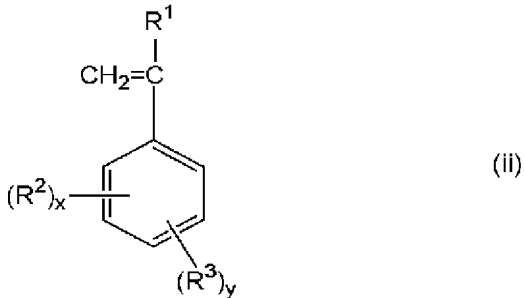
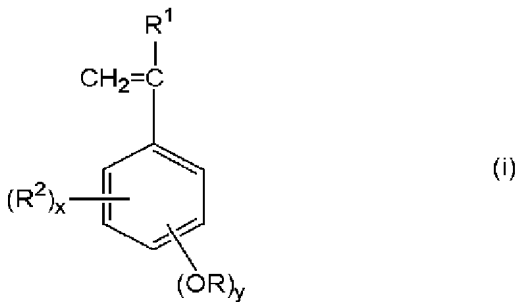


(式中、鎖線は上記繰返し単位 (I) 及び／又は (I I) のポリマー鎖を表し、Aは上記単位 (I I I) を表す。)

【請求項5】 ヒドロキシシスチレン誘導体モノマーを重合するに際し、重合途中で分岐形成モノマーを添加して重合途上物に分岐鎖を導入することを繰返しながら重合することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項6】 ヒドロキシシスチレン誘導体モノマーが下記一般式 (i) 及び／又は (i i) で示されるものであり、分岐形成モノマーが下記一般式 (i i i) で示されるものである請求項5記載の製造方法。

【化6】



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $x$ ,  $y$ は上記と同様であり、 $R$ は水酸基の保護基を示し、 $R^0$ は単結合又は炭素数1～20のアルキレン基、 $X$ はハロゲン原子、アルデヒド基又はアルコキシカルボニル基を示す。)

【請求項7】 重合をリビング重合により行う請求項5又は6記載の製造方法。

【請求項8】 リビング重合がリビングアニオン重合である請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規フェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチ高分子化合物及びその製造方法に関するものであり、特にポリヒドロキシシスチレン誘導体の新規デンポリマー、ハイパーブランチ高分子化合物及びその製造方法に関する。この新規デンポリマー、ハイパーブランチ高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として使用することにより、超LSI製造用の超微細パターンを形成するものとして有用である。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの

微細化が求められているなか、微細加工技術としてリソグラフィが有望視されている。遠紫外線、EB、X線リソグラフィは、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の加工も可能となる。

【0003】近年、開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0005】しかしながら、このように開発されたレジスト用のベースポリマーは従来の方法、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の付加重合にて合成され使用されているのが現状である(特開平4-279608号、特開昭57-44608号、特公昭63-36602号公報)。

【0006】このような従来の方法で合成されたポリマーの構造は線状ポリマーを基本とするものである。

【0007】しかし、これらレジスト材料の線状ポリマー樹脂は、更なる微細加工を要求されると、ポリマーのサイズと微細化のサイズが同等となり、要求の細線のパターン形成ができなくなることや耐熱性が不十分だったり、感度及び解像度が満足できるものではないなど、いずれも問題を有しており、更なる改善が要求されているのが現状である。

【0008】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、特にレジスト材料のベース樹脂として用いた場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性、再現性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れたレジスト材料等を与える新規デンポリマー、ハイパーブランチ高分子化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる新規フェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーの新規高分子化合物が、これをベース樹脂として用いたレジスト

材料が高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料のベース樹脂として非常に有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

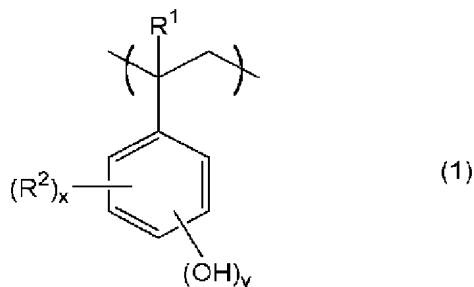
【0010】即ち、本発明は、下記高分子化合物及びその製造方法を提供する。

請求項1：フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーからなる重量平均分子量が500～10,000,000の高分子化合物。

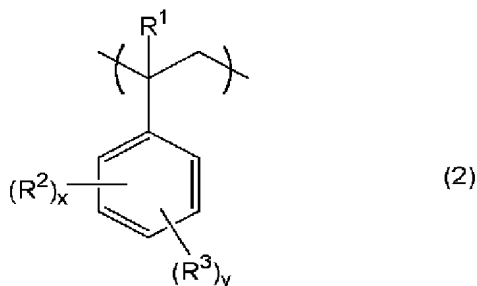
請求項2：下記繰り返し単位(I)及び／又は繰り返し単位(II)と繰り返し単位(III)とからなり、単位(III)の個数が1～1,000である請求項1記載の高分子化合物。

【化7】

単位(I)：



単位(II)：



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は同一又は異種の炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～30のアリール基を示す。R<sup>3</sup>は水酸基又はOR<sup>4</sup>基を示し、R<sup>4</sup>は酸不安定基又は酸安定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。)

【化8】

単位(III)：



(式中、R<sup>1</sup>は上記と同様である。R<sup>5</sup>は炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6～30のアリーレン基で、これらが組み合わされていてもよく、エーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。)

請求項3：単位(III)が、下記式(3a)

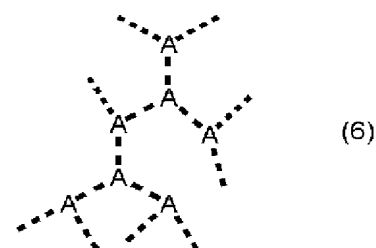
【化9】



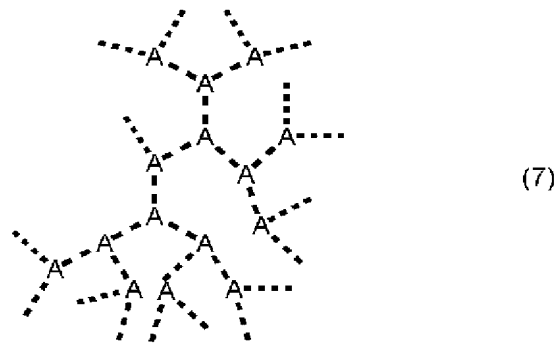
(式中、Xは、単結合、又はヒドロキシ基又はカルボニル基を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)で示されるものである請求項2記載の高分子化合物。

請求項4：デンポリマー又はハイパーブランチポリマーが、下記式(4)～(8)で示される繰り返し単位を有するものである請求項2又は3記載の高分子化合物。

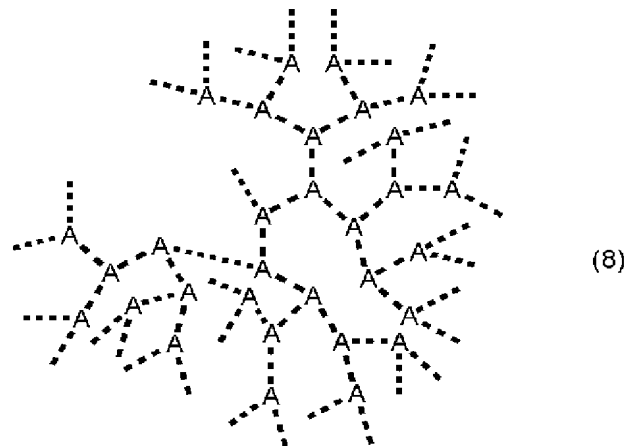
【化10】



【化11】



(7)



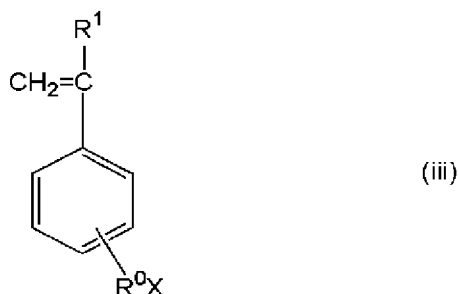
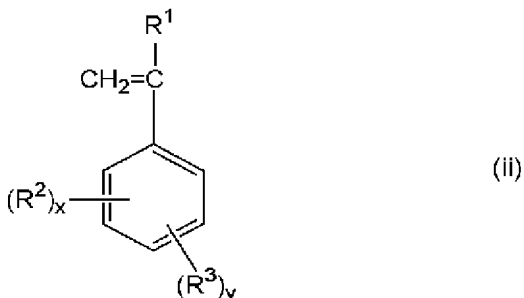
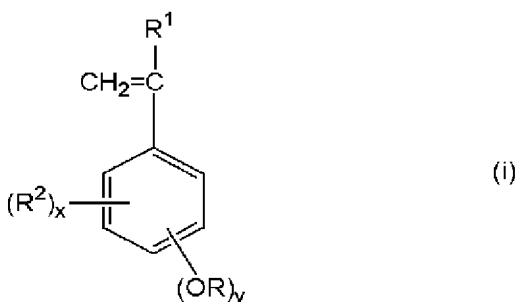
(8)

(式中、鎖線は上記繰返し単位 (I) 及び／又は (I I) のポリマー鎖を表し、Aは上記単位 (I I I) を表す。)

請求項5：ヒドロキシシスチレン誘導体モノマーを重合するに際し、重合途中で分岐形成モノマーを添加して重合途上物に分岐鎖を導入することを繰返しながら重合することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物の製造方法。

請求項6：ヒドロキシシスチレン誘導体モノマーが下記一般式 (i) 及び／又は (i i) で示されるものであり、分岐形成モノマーが下記一般式 (i i i) で示されるものである請求項5記載の製造方法。

【化12】



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $x$ ,  $y$ は上記と同様であり、 $R$ は水酸基の保護基を示し、 $R^0$ は単結合又は炭素数1～20のアルキレン基、 $X$ はハロゲン原子、アルデヒド基又はアルコキシカルボニル基を示す。)

請求項7：重合をリビング重合により行う請求項5又は6記載の製造方法。

請求項8：リビング重合がリビングアニオン重合である請求項7記載の製造方法。

【0011】本発明の新規高分子化合物は、フェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーであり、これをベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、ポリマーの分岐、自由体積の増加効果によって従来の線状構造ベース樹脂よりも性能が向上する。例えば、デンポリマー、ハイパーブランチポリマーとすることによってポリマーの分子サイズは線状ポリマーと比較して小さくなることにより、解像性が向上する。ポリマーの分子量を増加させて耐熱性を向上させる場合、粘度の上昇を抑えることができ、プロセス安定性が向上する。また、デンポリマーとすることによって末端の数が増加し、基板との密着性の向上が図られる。

【0012】更に、分岐、末端の数のコントロールを自由に行うことができるために目的に応じてポリマー設計

することが可能である。

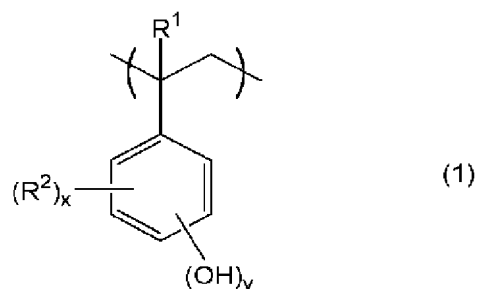
【0013】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明は重量平均分子量500～10,000,000のフェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーからなる高分子化合物である。

【0014】この場合、本発明の高分子化合物は、下記繰返し単位(I)及び又は繰返し単位(II)と繰返し単位(III)とからなり、単位(III)の個数が1～1,000、より好ましくは1～500、更に好ましくは1～200であるものが好ましい。

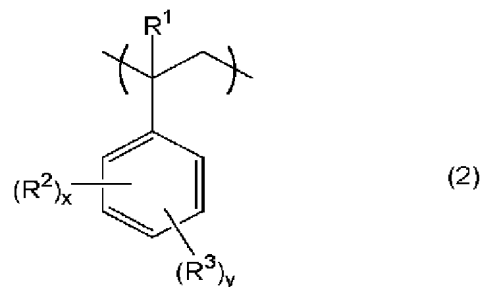
【0015】

【化13】

単位(I)：



単位(II)：



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は同一又は異種の炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～30のアリール基を示す。 $R^3$ は水酸基又は $OR^4$ 基を示し、 $R^4$ は酸不安定基又は酸安定基を示す。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数であり、好ましくは $R^3$ は $OR^4$ である。)

【0016】

【化14】



単位 (III) :



(式中、 $\text{R}^1$ は上記と同様である。 $\text{R}^5$ は炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6~30のアリーレン基で、これらが組み合わされているともよく、エーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。)

【0017】この場合、単位 (III) は、下記式 (3a) で示されるものが好ましい。

【化15】



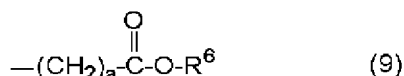
(式中、Xは、単結合、又はヒドロキシ基又はカルボニル基を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0018】ここで、 $\text{R}^2$ は炭素数1~30、好ましくは1~15、更に好ましくは1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアリール基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。また、アリール基としてはフェニル基等が挙げられる。

【0019】上記 $\text{R}^4$ の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式 (9)、(10) で示される基、炭素数4~40の3級アルキル基、アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0020】

【化16】



【0021】式中、 $\text{R}^6$ は炭素数4~40の3級アルキ

ル基、アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基、aは0~10の整数を示す。 $\text{R}^7$ は水素原子又は直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1~10のアルキル基、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は互いに独立に直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1~10のアルキル基を示すか、或いは互いに結合して環を形成してもよい。

【0022】上記式 (10) で示される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式 (9) の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0023】また、3級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

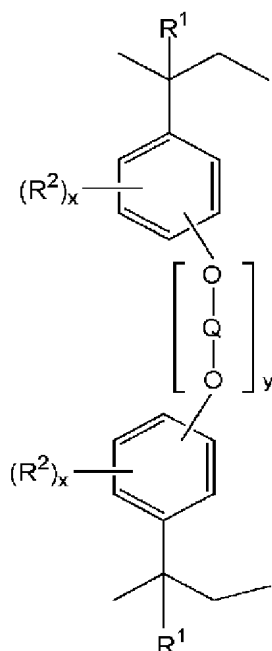
【0024】トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等の各アルキル基の炭素数が1~6のものが挙げられる。

【0025】オキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基が挙げられる。

【0026】更に、酸不安定基としては、C-O-C基を有する架橋基Qを挙げることができる。この架橋基Qは、下記式に示したように、単位 (I) のOH間を分子内又は分子間架橋するものである。

【0027】

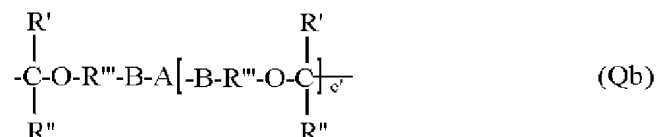
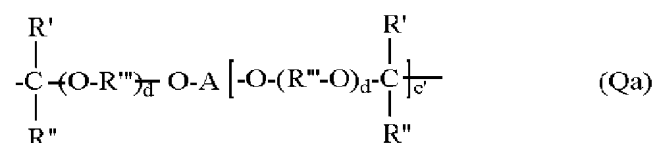
【化17】



【0028】この架橋基Qとしては、下記一般式（Qa）又は（Qb）で示される基、好ましくは（Qa'）又は（Qb'）を挙げることができる。

【0029】

【化18】

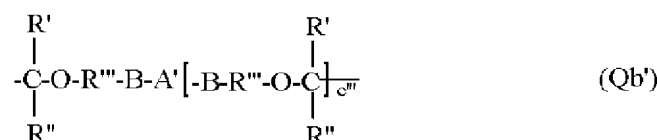
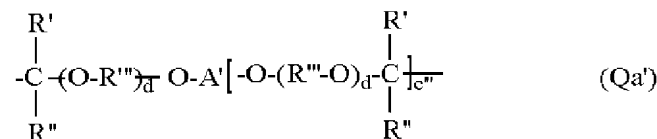


（式中、R'、R''は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR''とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R''は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R'''は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c'個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は

ヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。）

【0030】

【化19】



（式中、R'、R''は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR''とは環を形成してもよく、環を形成する場合には

はR'、R''は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R'''は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～5

の整数である。A' は、c' ' 価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c' ' は2～4、c' ' ' は1～3の整数である。)

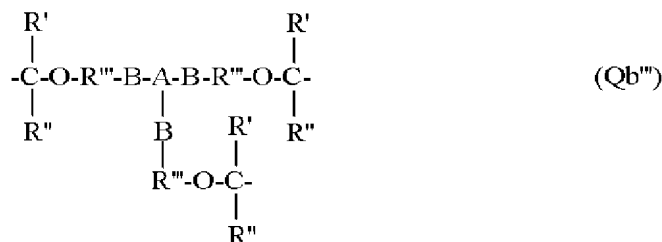
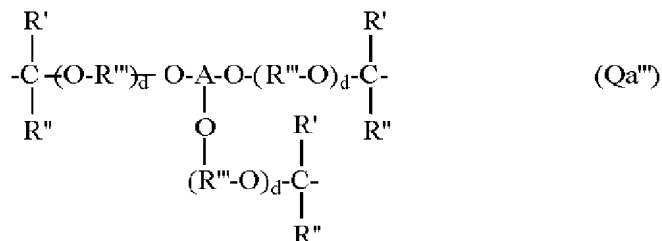
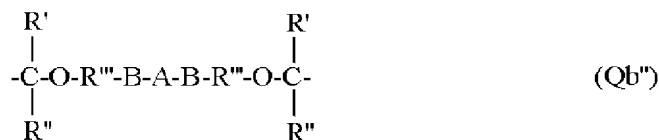
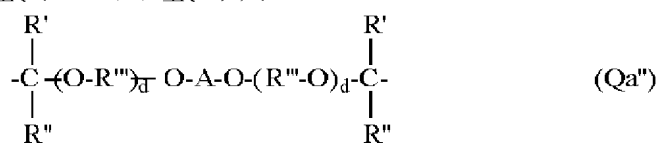
【0031】ここで、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。また、R' ' ' の炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロ

ピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等を例示することができる。なお、Aの具体例は後述する。この架橋基(Qa)、(Qb)は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0032】架橋基は、上記式(Qa)、(Qb)のc' の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(Qa' ' ' )、(Qb' ' ' )、3価の架橋基としては、下記式(Qa' ' ' ' )、(Qb' ' ' ' )で示されるものが挙げられる。

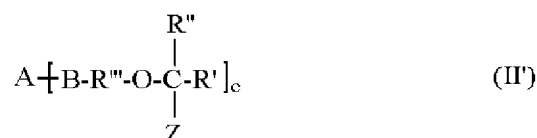
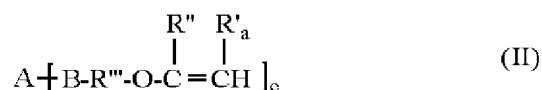
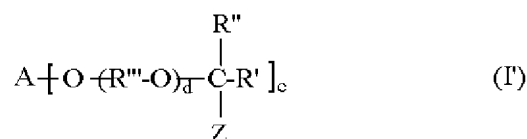
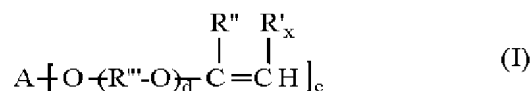
【0033】

【化20】



【0034】上記架橋基の導入には、下記の化合物を用いることができる。

【化21】



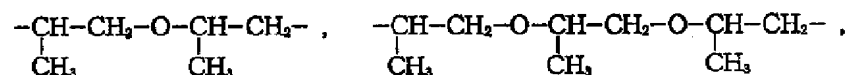
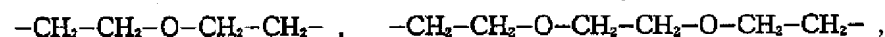
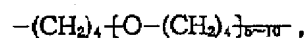
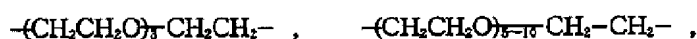
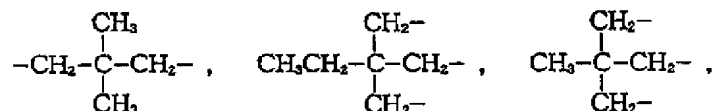
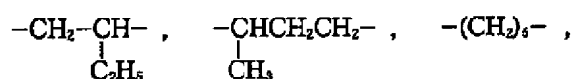
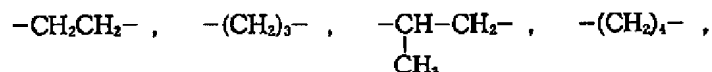
$R' \ ' \ ' \ ' \ , \ c, \ d$ は上記と同様であり、 $R' \ a$ は水素原子又は炭素数1~7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $Z$ はCl、Br、Iといったハロゲン原子である。

【0036】具体的には、 $A$ の $c$ 価の炭化水素基は炭素数1~50、好ましくは1~40のO、NH、N(CH<sub>3</sub>)、S、SO<sub>2</sub>等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子置換のアルキレン基、炭素数6~50、好ましくは6~40、更に好ましくは6~20のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した $c' \ ' \ ' \ ' \$ 価( $c' \ ' \ ' \ ' \$ は3~8の整数)の基が挙げられ、更に $c$ 価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0037】具体的に例示すると、 $A$ として下記のものが挙げられる。

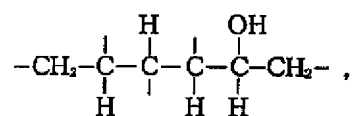
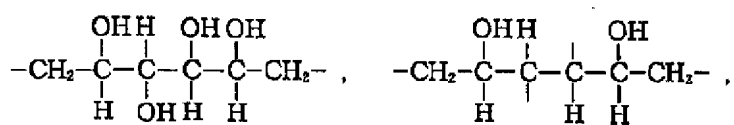
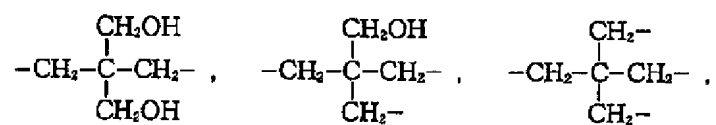
【化22】

【0035】ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $R' \ ' \ ' \ ' \$ 、



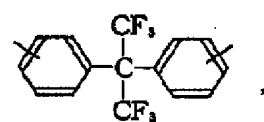
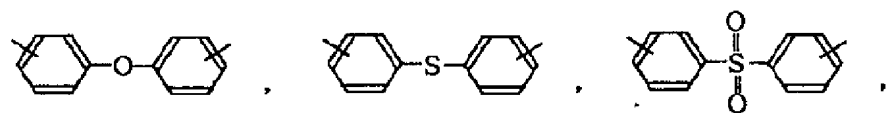
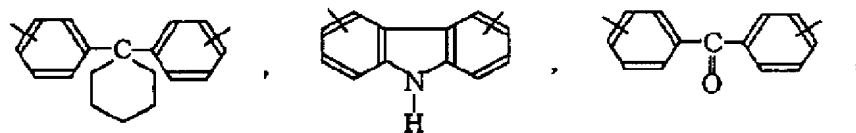
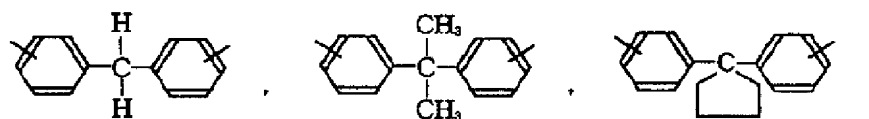
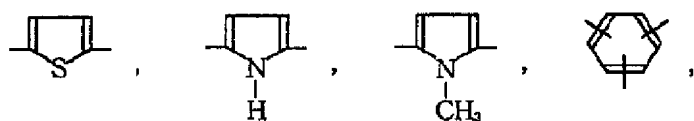
【0038】

【化23】



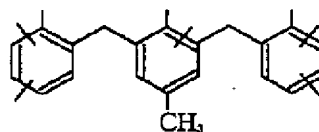
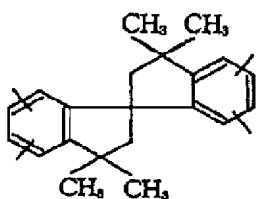
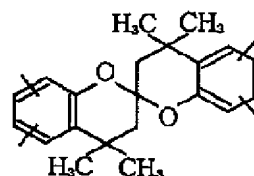
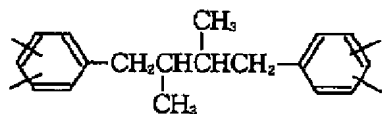
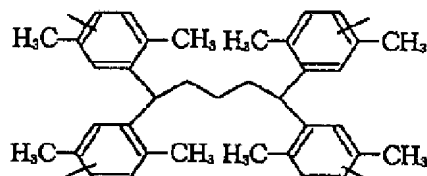
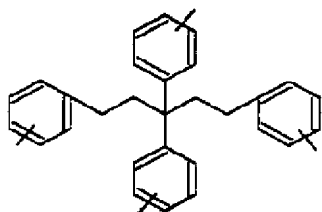
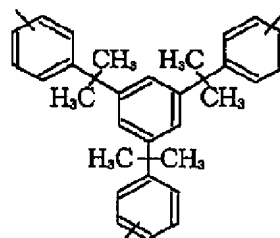
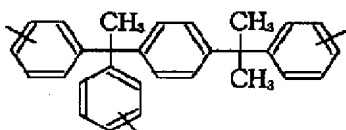
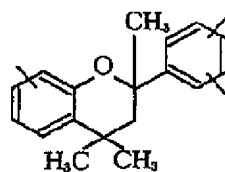
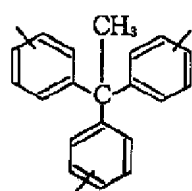
【0039】

【化24】



【0040】

【化25】



【0041】一般式 (I) で示される化合物は、例えば、Stephen, C. Lapin, Polymer s Paint Colour Journal, 179 (Q237), 321 (1988) に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0042】式 (I) の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-

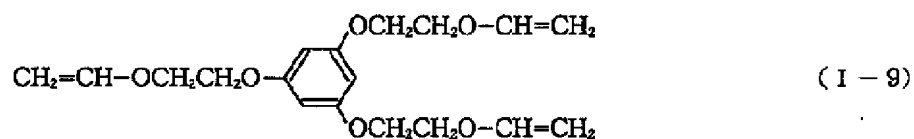
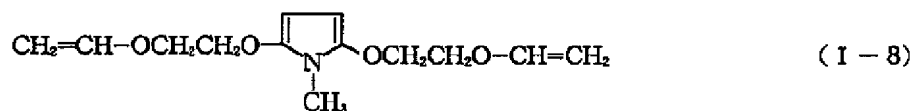
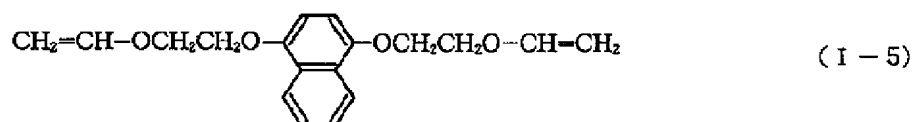
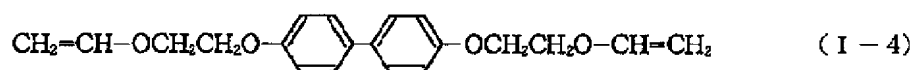
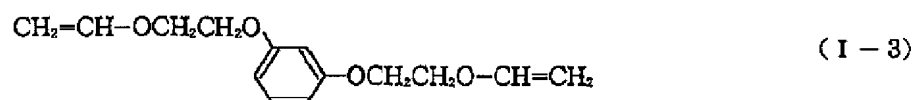
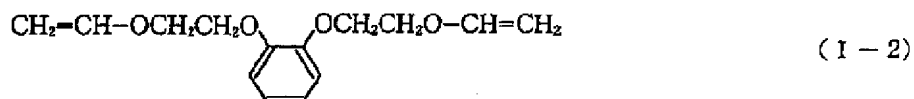
-ブタンジオールジビニルエーテル (テトラメチレングリコールジビニルエーテル)、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチ

レングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトール

ルテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式 ( I - 1 ) ~ ( I - 31 ) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

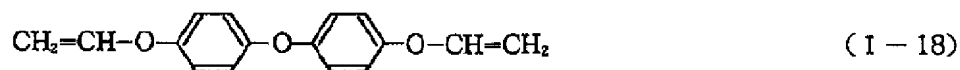
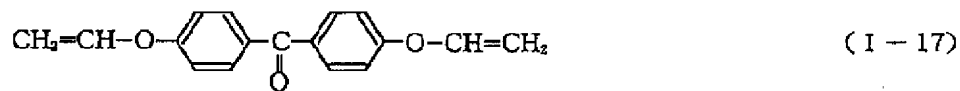
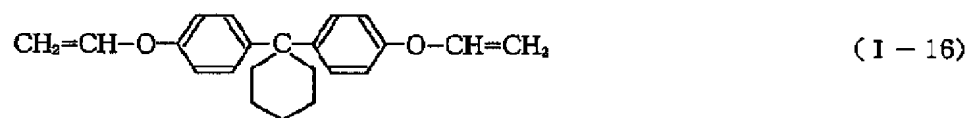
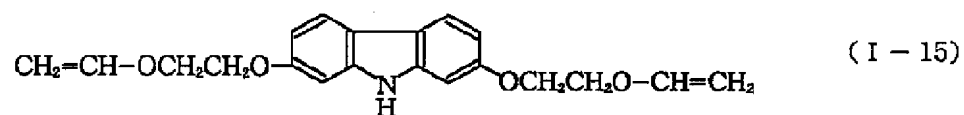
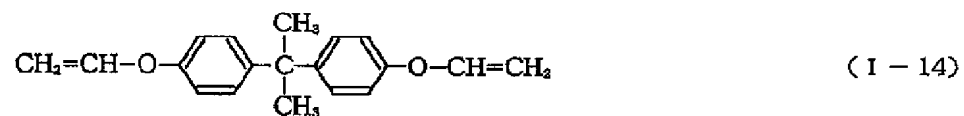
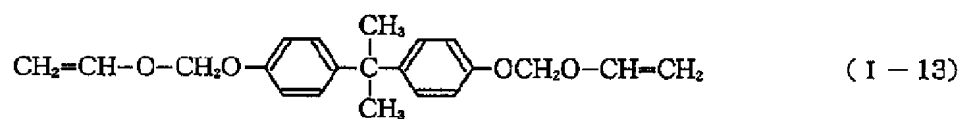
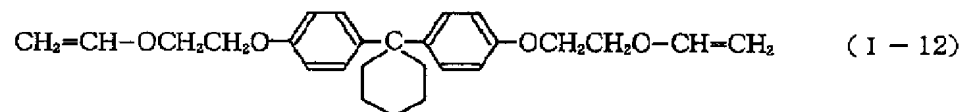
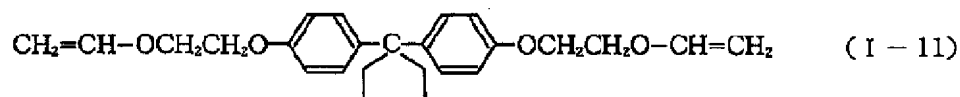
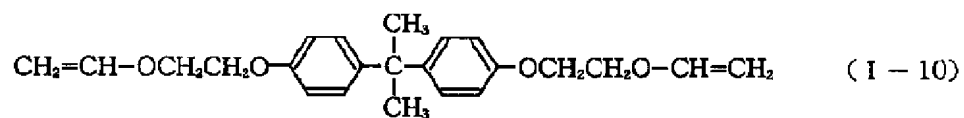
【 0043 】

【 化 26 】

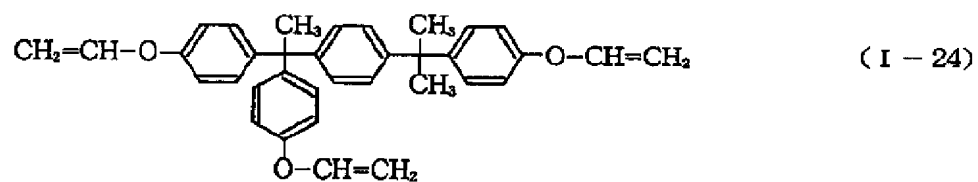
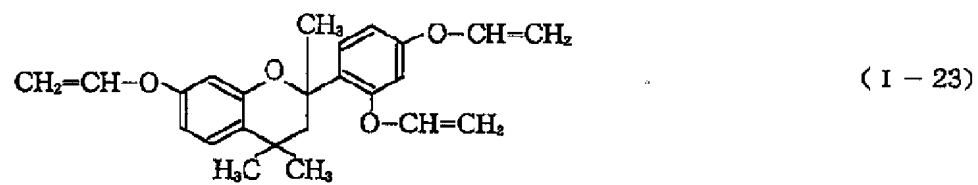
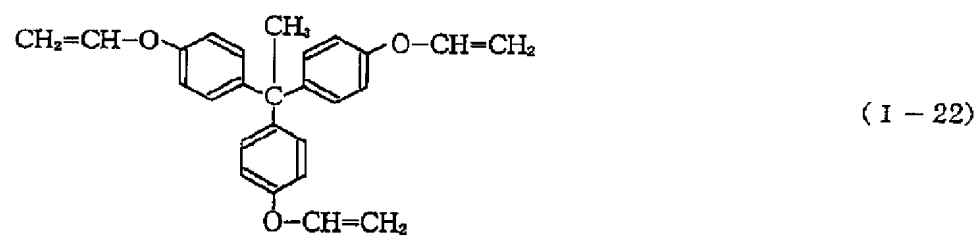
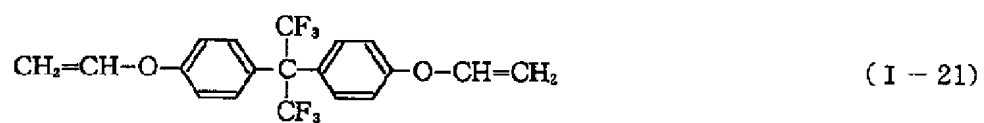
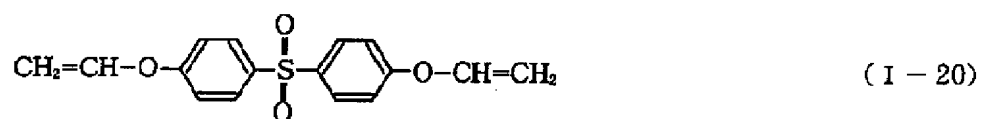
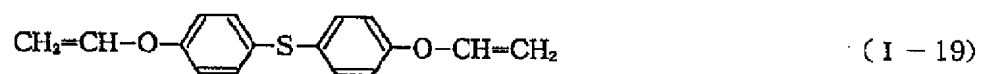


【 0044 】

【 化 27 】

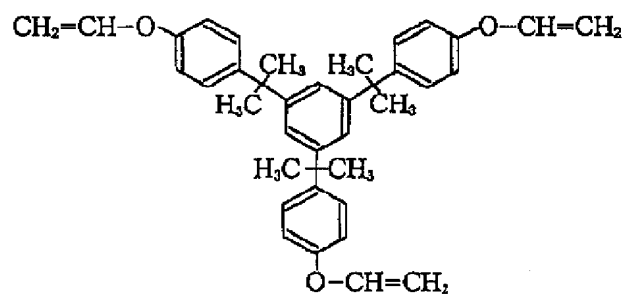




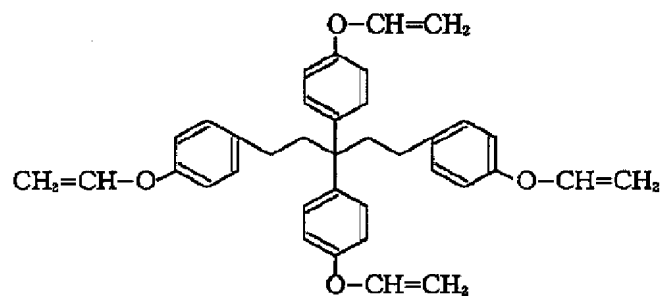


【0046】

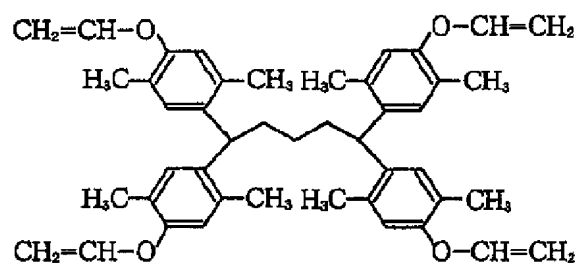
【化29】



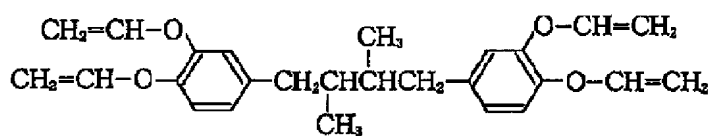
( I - 25 )



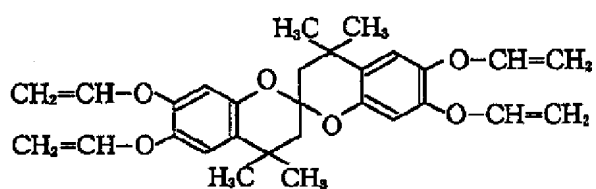
( I - 26 )



( I - 27 )



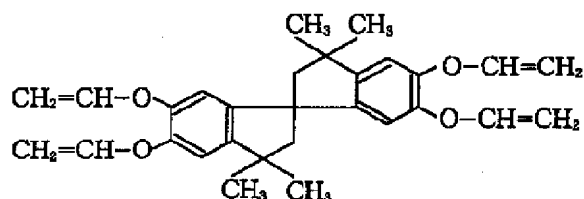
( I - 28 )



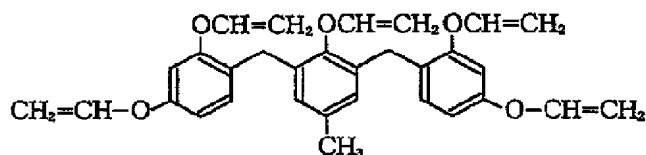
( I - 29 )

【 0047 】

【 化 30 】



( I - 30 )



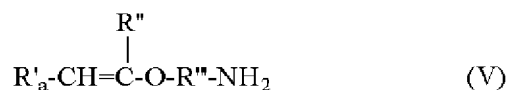
( I - 31 )

【0048】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般式(ⅠⅠ)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが-CO-O-の場合の式(ⅠⅠ)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅠⅣ)又は(ⅠⅠⅤ)等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0050】

【化31】

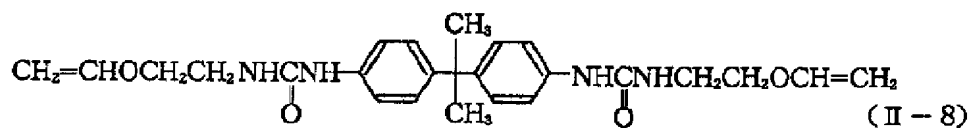
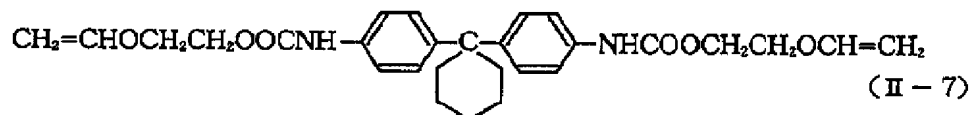
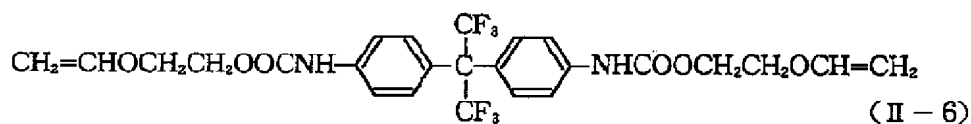
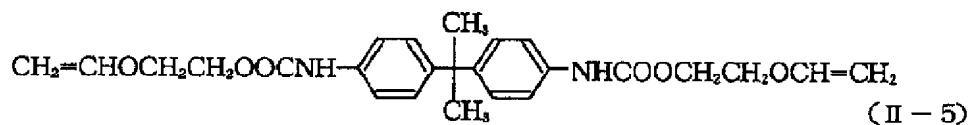
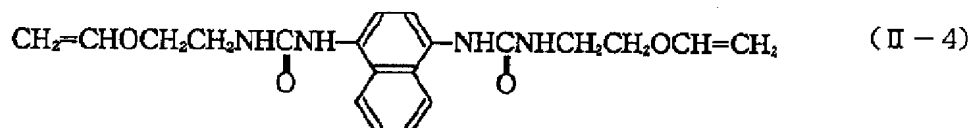
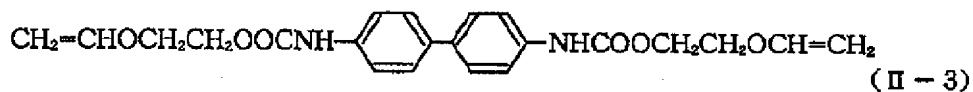
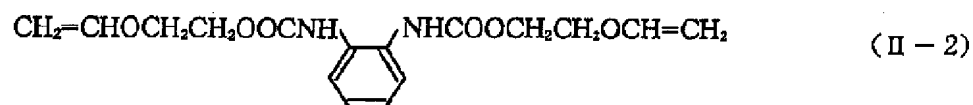


(R' a、R' '、R' ' 'は上記と同様の意味を示す。)

【0051】Bが-NHCO-O-又は-NHCONH-の場合の上記一般式(ⅠⅠ)で示される化合物を得る方法としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載のイソシアナート基を有する化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(ⅠⅠ-1)～(ⅠⅠ-11)で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

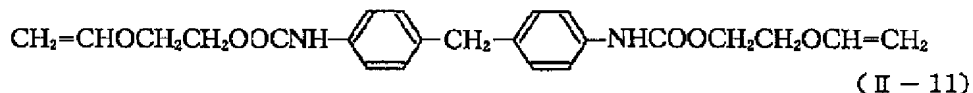
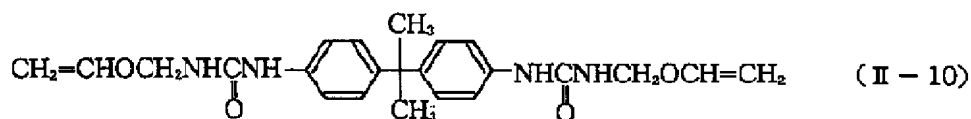
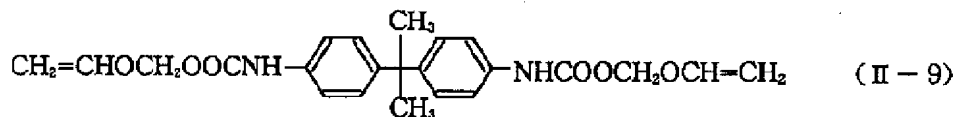
【0052】

【化32】



【 0053 】

【 化 33 】



【 0054 】一方、 $\text{R}^4$ の酸安定基としては、酸によって脱離してフェノールが生成し、溶解速度が変化すると

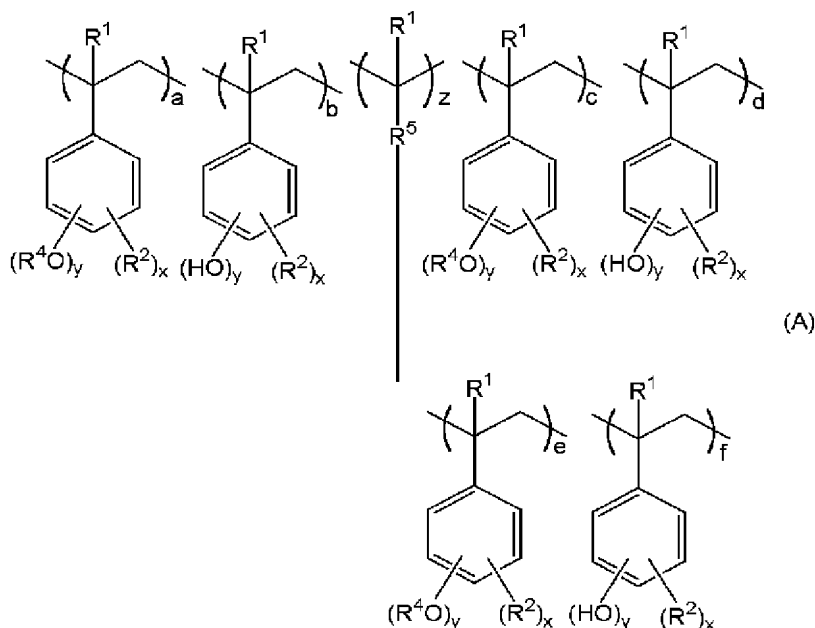
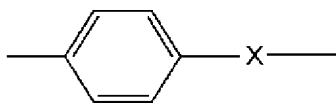
いったことが起きない置換基のことを示し、1, 2級アルキル基、1, 2級アルコキシ基、1, 2級アルコキシ

カルボニル基、1, 2, 3級アルキルカルボニル基、アリール基などが挙げられる。なお、アルキル基、アルコキシ基は炭素数1~20、特に1~10のものが挙げられ、アリール基としてはフェニル基等が例示される。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、アセチル基、ビバロイル基、メチルカーボネート基、エチルカーボネート基、イソプロピルカーボネート基、メトキシメトキシ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】更に、 $R^5$ のアルキレン基、アリーレン基としては、アルキレン基は好ましくは炭素数1~20、特に1~10、アリーレン基は炭素数6~20、特に6~10のものが好ましく、アルキレン基とアリーレン基が組み合わされていてもよく、エーテル結合、エステル結合が含まれていてもよい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基、フェニレン基などや、これらが結合した基、或いはこれらに $-O-$ 、 $-COO-$ が介在した基が例示されるが、特に下記の基が好ましい。

【0056】

【化34】



【0061】即ち、単位(III)の3本の結合手に、単位(III)の数 $z$  ( $z$ は分枝数によって異なり、好ましくは1~1,000、より好ましくは1~100、更に好ましくは1~50である)に応じて、 $a$ ,  $b$ の繰返し単位、 $c$ ,  $d$ の繰返し単位、 $e$ ,  $f$ の繰返し単位が結合したものである。

【0057】ここで、 $X$ は、上述したように、単結合、又はヒドロキシ基又はカルボニル基を含んでもよい炭素数1~10、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であり、上に例示したものを挙げることができる。

【0058】本発明の高分子化合物は、上記単位(III)の3本の結合手にそれぞれ上記繰返し単位(III)及び/又は(III)の一方の結合手が結合すると共に、他方の結合手が別の単位(III)の結合手に結合するという態様でデンドライド状又はハイパーブランチ状に分岐結合連鎖したものである。

【0059】この場合、上記単位(III)と単位(III)との合計は、 $(III) / [(III) + (III)]$ として、0~1であるが、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.5以下である。下限は0、好ましくは0を超える正数で、特に0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上である。

【0060】本発明の高分子化合物は、例えば下記式(A)で表すことができる。

【化35】

【0062】ここで、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ は上記と同様であり、また、 $x$ ,  $y$ も上記と同様である。また、 $a \sim f$ は0又は正数であるが、 $a$ と $b$ 、 $c$ と $d$ 、 $e$ と $f$ はそれぞれ同時に0とはならない。この場合、 $a / (a + b)$ 、 $c / (c + d)$ 、 $e / (e + f)$ 、 $(a + c + e) / (a + b + c + d + e + f)$ も、0~1の範囲で

あるが、好適には上記  $(II) / [(I) + (II)]$  の説明の場合と同様であり、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.5以下である。下限は0、好ましくは0を超えられる正数で、特に0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上である。これらは互いに同一であっても異なってもよい。

【0063】本発明の高分子化合物は、上述したように、その重量平均分子量が500～10,000,000、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,000～100,000、更に好ましくは2,000～50,000である。この場合、分子量分布は特に制限されないが、 $M_w/M_n = 1.0 \sim 5.0$ 、特に1.0～3.0であることが好ましい。

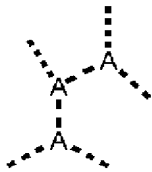
【0064】本発明のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーは、具体的には下記概略式(4)～(8)で示される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

【0065】

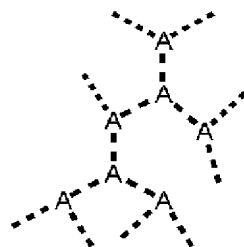
【化36】



(4)



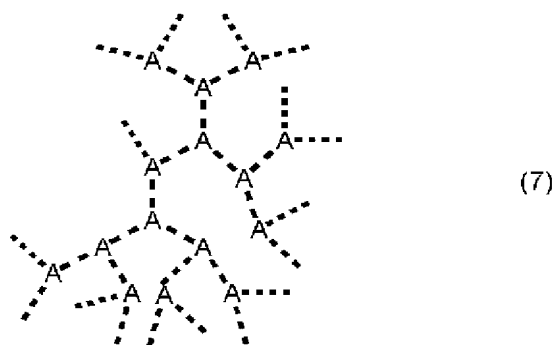
(5)



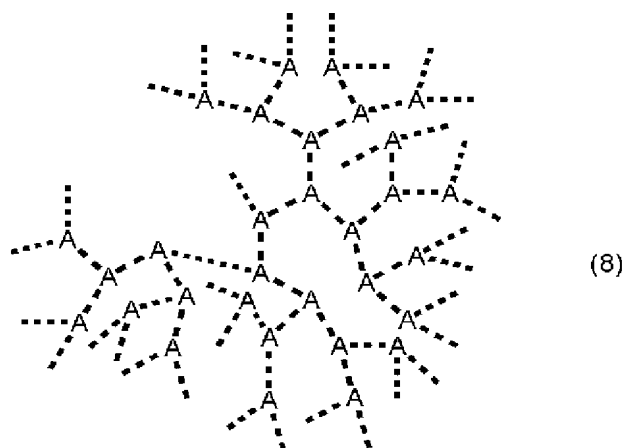
(6)

【0066】

【化37】



(7)



(8)

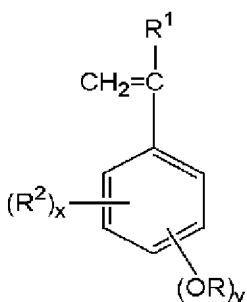
(式中、鎖線は上記繰り返し単位 (I) 及び／又は (I I) のポリマー鎖を表し、Aは上記単位 (I I I) を表す。なお、A-A間の鎖線のドット数と単位 (I)、(I I) の結合数(繰り返し数)とは無関係である。)

【0067】本発明に係るフェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーを製造する方法としては、リビング重合中、重合可能成分と停止成分を有する化合物とを反応し、更に重合を進行させることにより合成することができる。この操作を任意に繰り返すことによってフェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーを製造することができる。リビング重合であればどの重合方法でも可能である。その中でも特に、制御が容易な重合方法としてリビングアニオン重合が好ましい。

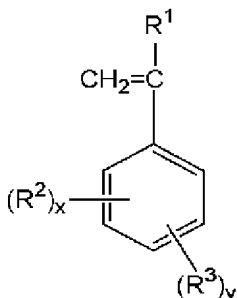
【0068】例えば、一般式 (i) で示されるモノマー及び／又は一般式 (i i) で示されるモノマーを用いてリビングアニオン重合を開始し、所定量を重合後、一般式 (i i i) で示される化合物(分岐形成モノマー)を反応させる。次に、一般式 (i) で示されるモノマー及び／又は一般式 (i i) で示されるモノマーを再度添加し、重合させる。この操作を幾度となく繰り返すことにより、所望のポリマーを合成することができる。

【0069】

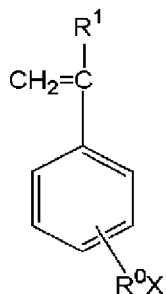
【化38】



(i)



(ii)



(iii)

【0070】ここで、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $x$ ,  $y$ は上記と同様であり、 $R$ は水酸基の保護基であり、 $R^0$ は単結合又は炭素数1~20、特に1~10のアルキレン基、 $X$ はハロゲン原子、アルデヒド基又はアルコキシカルボニル基などである。なお、上記保護基としては公知のものが挙げられ、特に制限されるものではなく、最後に常法により脱離することができる。

【0071】リビングアニオン重合を行う場合、反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の溶媒が好ましく、特にテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0072】開始剤としてはsec-ブチルリチウム、n-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム、クミルカリウムが好ましく、その使用量は設計分子量に比例する。

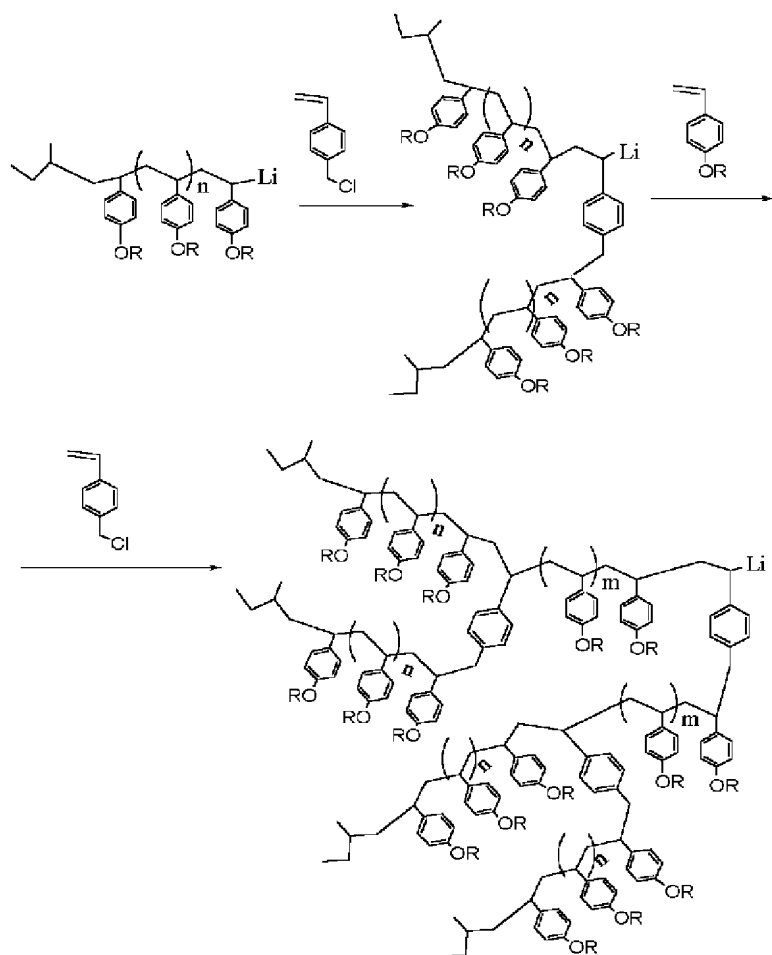
【0073】反応温度としては $-80 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-70 \sim 0^\circ\text{C}$ であり、反応時間としては0.1~50時間、好ましくは0.5~5時間である。

【0074】sec-ブチルリチウムを開始剤に用いた場合の反応式の一例を示すと下記の通りである。分岐度を変えるためには下記反応を任意に繰り返す。

【0075】

【化39】



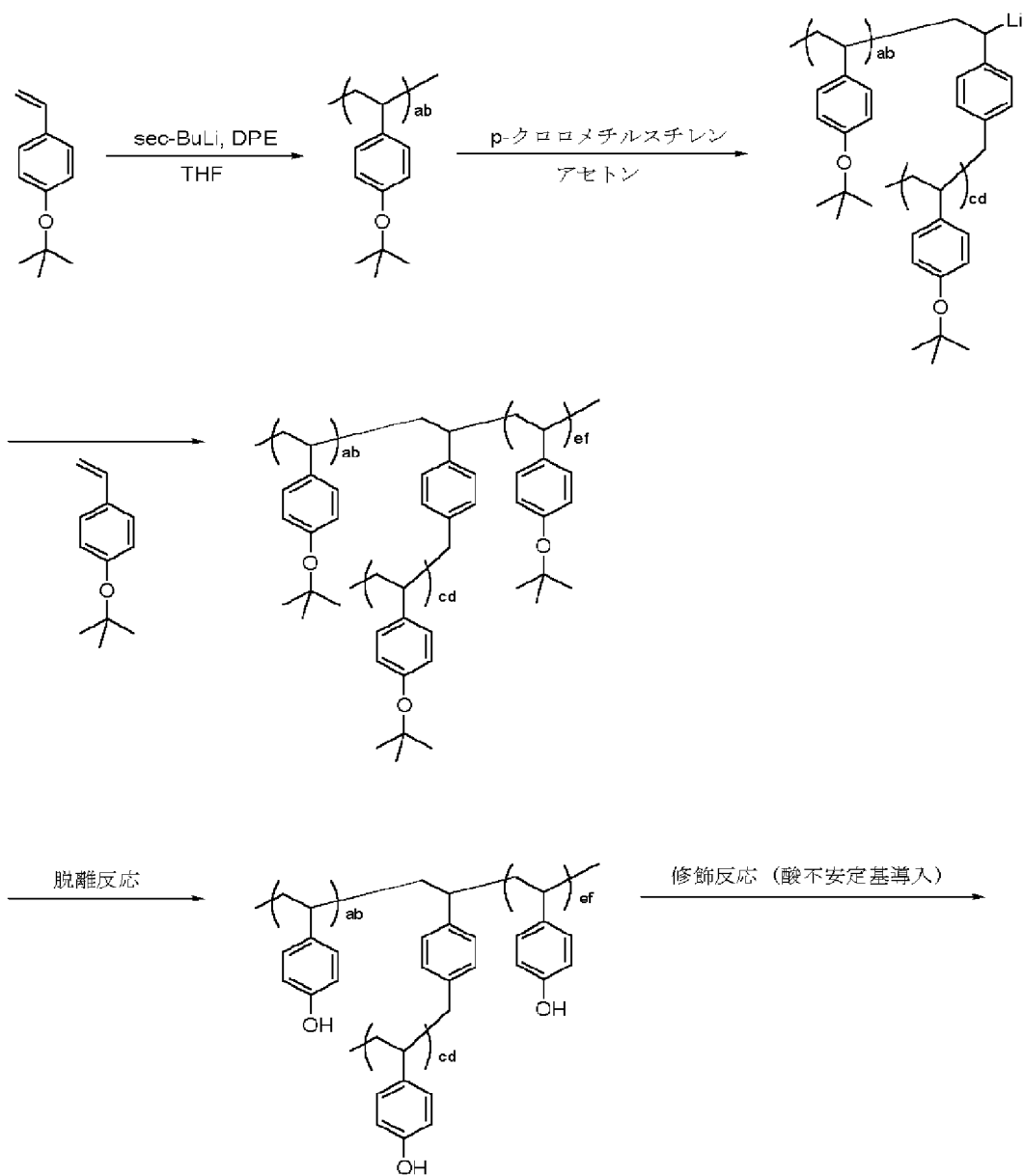


【0076】なお、酸不安定基又は酸安定基を導入する場合は、得られたポリp-ヒドロキシスチレンに対して公知の方法でそのフェノール性水酸基に所望の酸不安定基又は酸安定基を導入すればよい。或いは、フェノール性水酸基に酸不安定基又は酸安定基が導入されたヒドロ

キシスチレン誘導体モノマーを用いて上記のように重合すればよい。酸不安定基を導入する場合の製造例を以下に示す。

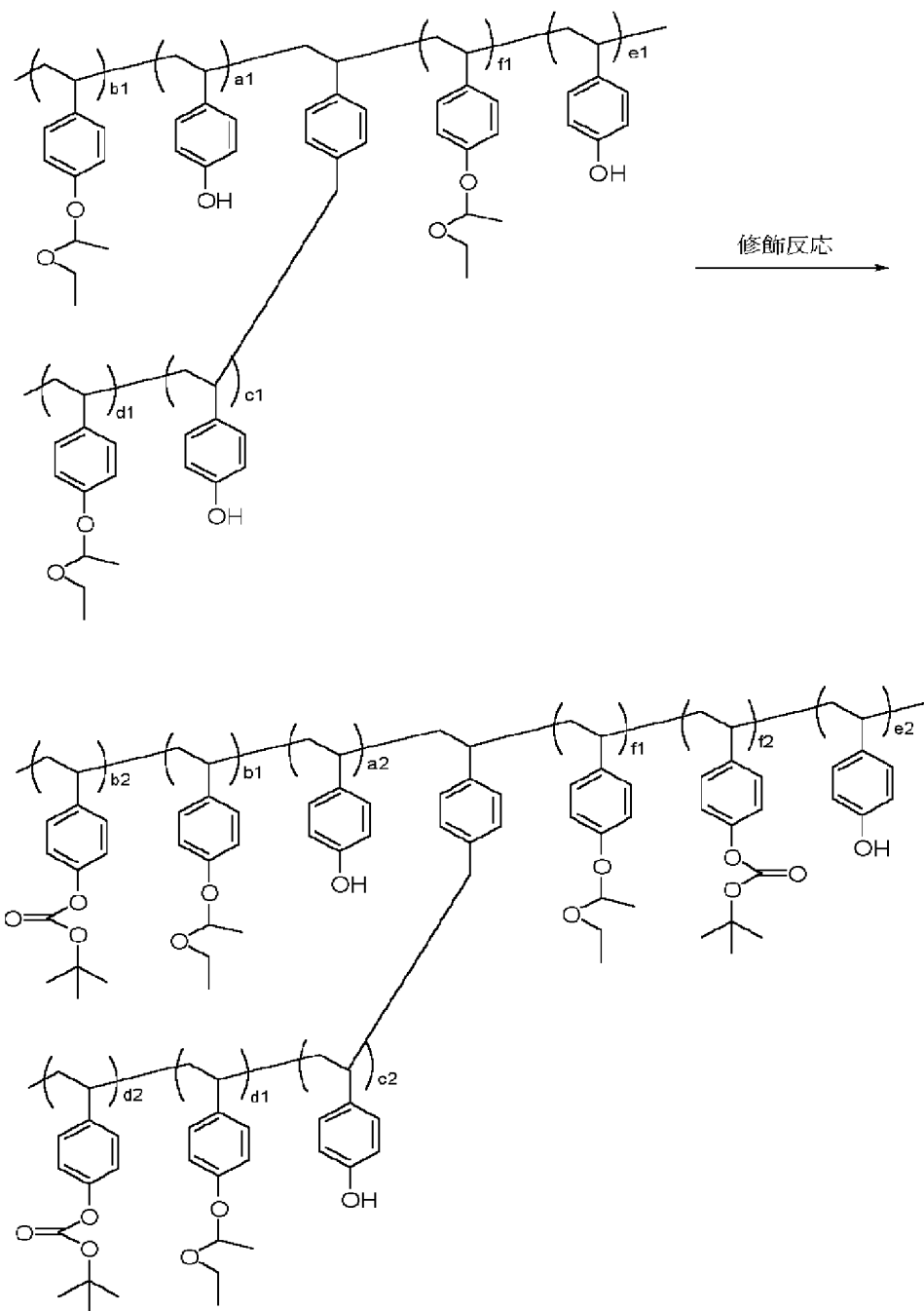
【0077】

【化40】



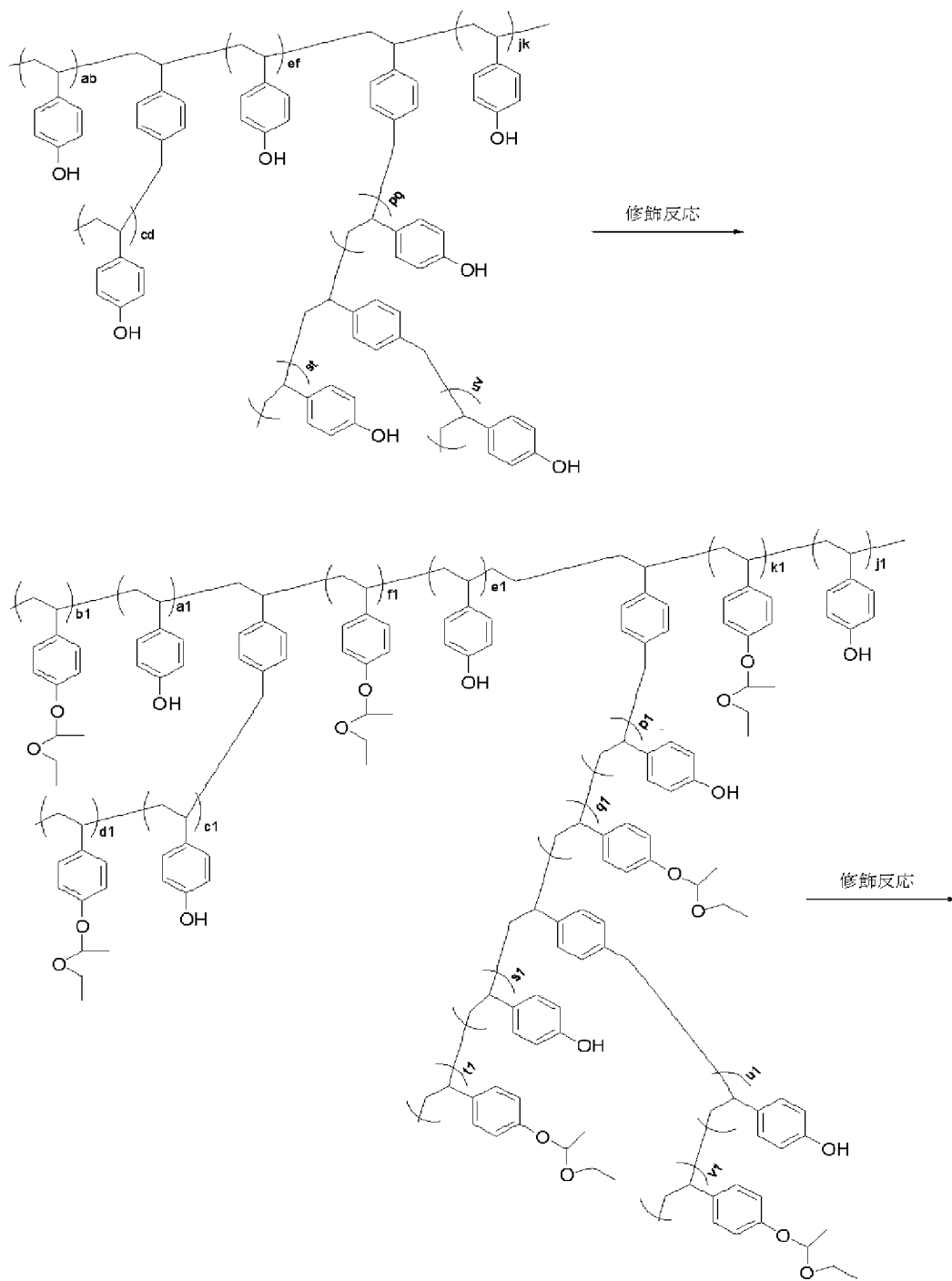
【 0078 】

【 化 41 】



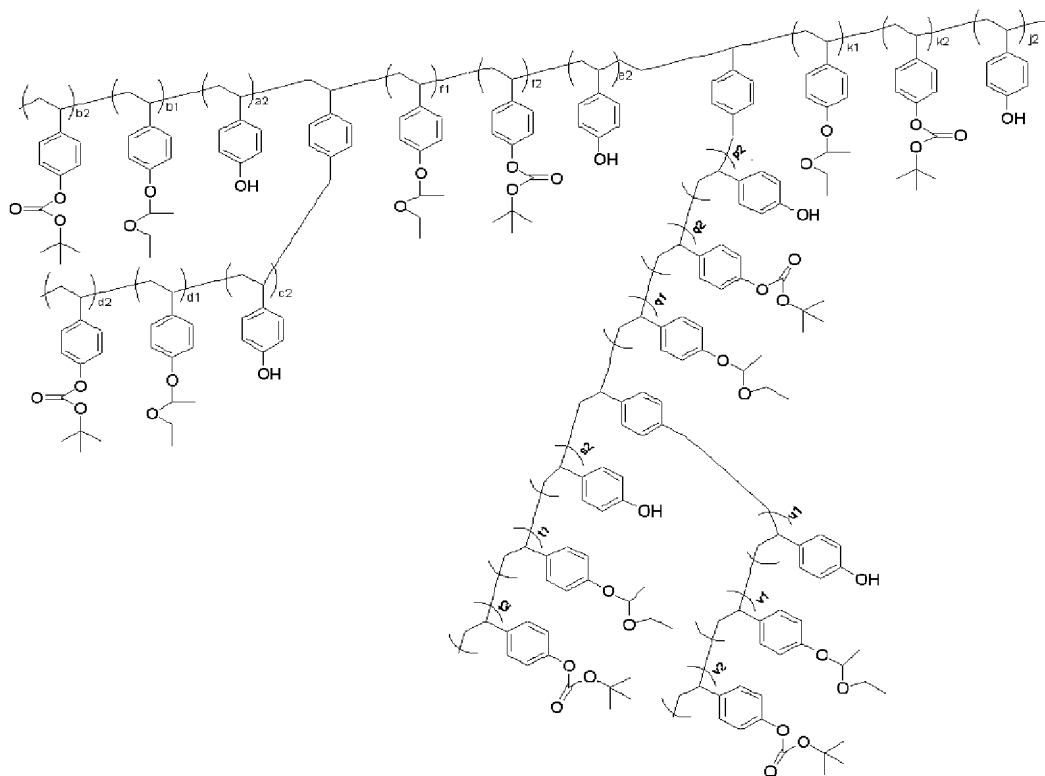
【0079】

【化42】



【0080】

【化43】



## 【0081】

【発明の効果】本発明のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーの新規高分子化合物は、通常の線状高分子化合物とは基本的に異なり、例えば、この新規高分子化合物をレジスト材料のベース樹脂として用いた場合、ポリマーのサイズは解像度に比例しており、サイズを小さくすると線状高分子化合物では強度が足りないという欠点があるが、この新規高分子化合物はポリマーのサイズを任意に変えることが可能であり、この新規高分子化合物は強度を保ちつつサイズを小さくできる特徴を持つ。従って、従来のレジスト材料にない、高解像性、感度、プラズマエッチング耐性に優れたレジスト材料を与える。

## 【0082】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0083】[合成例1] 3分岐ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の合成

1Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン500ml、開始剤としてsec-ブチリチウム0.01molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン30gを添加し、30分撹拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に、分岐ポリマーとするために、p-クロロメチルスチレン0.005molを添加し、5分間反応した。この反応溶液は赤色溶液を呈していた。次に、更にp-tert-ブトキシスチレン15gを添加し、30分撹拌しながら

重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1molを添加して行った。

【0084】次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、29gの白色重合体(3分岐のポリp-tert-ブトキシスチレン)が得られた。この重合体は光散乱法により重量平均分子量が4500g/molであり、GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性(Mw/Mn=1.07)の高い重合体であることが確認できた。

【0085】更に、3分岐ポリ(p-ヒドロキシスチレン)とするために、上記3分岐のポリp-tert-ブトキシスチレン29gをアセトン300mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間撹拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、18gのポリマーが得られた。得られたポリマーの重量平均分子量は3000g/molであった。また、<sup>1</sup>H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから得られたポリマーが分子量分布の狭い3分岐ポリ(p-ヒドロキシスチレン)であることが確認された。

【0086】[合成例2] 3分岐ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の合成

1Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン500ml、開始剤としてsec-ブチリチウム0.01molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン30gを添加し、30分撹拌しながら

が重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に、分岐ポリマーとするために、*p*-メチルカルボニルスチレン0.005molを添加し、5分間反応した。次に、更に*p*-tert-ブトキシスチレン15gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1molを添加して行った。

【0087】次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、28gの白色重合体（3分岐のポリ*p*-tert-ブトキシスチレン）が得られた。この重合体は光散乱法により重量平均分子量が4500g/molであり、GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性（ $M_w/M_n=1.09$ ）の高い重合体であることが確認できた。

【0088】更に、3分岐ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）とするために、上記3分岐のポリ*p*-tert-ブトキシスチレン28gをアセトン300mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、17gのポリマーが得られた。得られたポリマーの重量平均分子量は3000g/molであった。また、<sup>1</sup>H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから得られたポリマーが分子量分布の狭い3分岐ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）であることが確認された。

【0089】[合成例3] 3分岐ポリ（部分エトキシエチル化*p*-ヒドロキシスチレン）の合成  
合成例1で得られた3分岐ポリヒドロキシスチレン10gをテトラヒドロフラン100mlに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル3gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水5Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを $\text{H}_2\text{O}$ 過後、アセトン100mlに溶解させ、水5Lに滴下し、 $\text{H}_2\text{O}$ 過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、<sup>1</sup>H-NMRから3分岐ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化されたことが確認された。重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は表1に示す通りであった。

【0090】[合成例4] 3分岐ポリ（*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-*p*-ヒドロキシスチレン）の合成  
合成例1で得られた3分岐ポリヒドロキシスチレン20gをピリジン200mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル10gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを $\text{H}_2\text{O}$ 過後、アセトン100mlに溶解させ、水5Lに滴下し、 $\text{H}_2\text{O}$ 過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRから3分岐ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子

のtert-BOC化率は27%であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は表1に示す通りであった。

【0091】[合成例5] 3分岐ポリ（*p*-1-エトキシプロポキシスチレン-*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-*p*-ヒドロキシスチレン）の合成  
合成例1で得られた3分岐ポリヒドロキシスチレン20gをテトラヒドロフラン200mlに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルプロピルエーテル5gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを $\text{H}_2\text{O}$ 過後、アセトン200mlに溶解させ、水10Lに滴下し、 $\text{H}_2\text{O}$ 過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、<sup>1</sup>H-NMRから3分岐ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が20%エトキシプロピル化されたことが確認された。

【0092】更に、得られた部分エトキシプロピル化3分岐ポリヒドロキシスチレン20gをピリジン200mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル3gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを $\text{H}_2\text{O}$ 過後、アセトン100mlに溶解させ、水5Lに滴下し、 $\text{H}_2\text{O}$ 過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRから3分岐ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシプロピル化率は20%、tert-BOC化率は8%であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は表1に示す通りであった。

【0093】[合成例6] 9分岐ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）及び9分岐ポリ（部分エトキシプロピル化-*p*-ヒドロキシスチレン）の合成  
2Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン1000ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.06molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃で*p*-tert-ブトキシスチレン60gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に、3分岐ポリマーとするために、*p*-クロロメチルスチレン0.03molを添加し、5分間反応した。この反応溶液に*p*-tert-ブトキシスチレン30gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。次に、5分岐ポリマーとするために、*p*-クロロメチルスチレン0.03molを添加し、5分間反応した。この反応溶液に*p*-tert-ブトキシスチレン15gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。最後に、9分岐ポリマーとするために、*p*-クロロメチルスチレン0.015molを添加し、5分間反応した。この反応溶液に*p*-tert-ブトキシスチレン7.5gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈し

た。

【0094】更にp-tert-ブトキシスチレン10gを添加し、30分撹拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液に炭酸ガス0.1molを添加して行った。

【0095】次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、99gの白色重合体（9分岐のポリp-tert-ブトキシスチレン）が得られた。この重合体は光散乱法により重量平均分子量が4000g/molであり、GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性（ $M_w/M_n=1.21$ ）の高い重合体であることが確認できた。

【0096】更に、9分岐ポリ（p-ヒドロキシスチレン）とするために、上記9分岐のポリp-tert-ブトキシスチレン99gをアセトン1000mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間撹拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ66gのポリマーが得られた。得られたポリマーの重量平均分子量は3000g/molであった。また、 $^1H-N$

MRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから得られたポリマーが分子量分布の狭い9分岐ポリ（p-ヒドロキシスチレン）であることが確認された。

【0097】2Lのフラスコに得られた9分岐ポリ（p-ヒドロキシスチレン）99gをテトラヒドロフラン1000mlに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、20℃で撹拌しながらエチルプロペニルエーテル25gを添加した。2時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは $^1H-NMR$ からカルボン酸末端ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が26%エトキシプロピル化されたことが確認された。重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は表1に示す通りであった。

【0098】

【表1】

ポリマー	重量平均分子量 ( $M_w$ )	分子量分布 ( $M_w/M_n$ )
合成例3	6000	1.1
合成例4	5400	1.09
合成例5	6200	1.09
合成例6	4500	1.25

【0099】〔合成例7〕9分岐ポリ（部分エトキシエトキシ化-p-ヒドロキシスチレン）の合成  
2Lのフラスコに得られた9分岐ポリ（p-ヒドロキシスチレン）99gをテトラヒドロフラン1000mlに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、20℃で撹拌しながらエチルビニルエーテル25gを添加した。2時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶

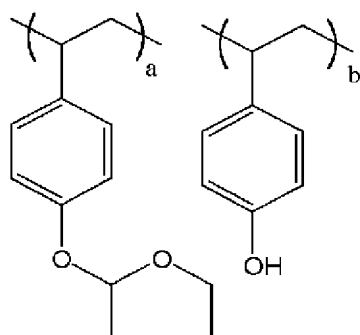
解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥しポリマーを得、 $^1H-NMR$ の分析から、エトキシエチル基の置換率を同定した（ポリマー1）。

【0100】更に、上記の方法に準じて下記ポリマー2～11を製造した。なお、ポリマー5は更に1,4-ブタンジオールジビニルエーテルで架橋して製造した。

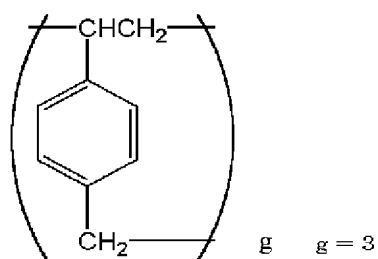
【0101】

【化44】

ポリマー 1 分岐数 9



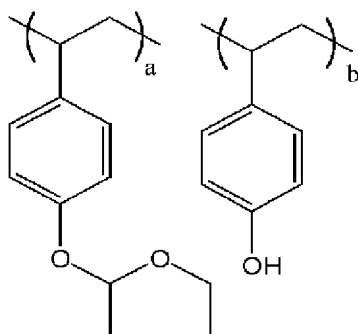
$a : b = 0.24 : 0.76$ ,  $M_w = 12,000$ ,  $M_w/M_n = 1.40$



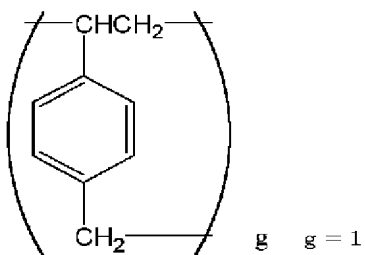
【0102】

【化45】

ポリマー 2 分岐数 3



$a : b = 0.3 : 0.7$ ,  $M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.20$

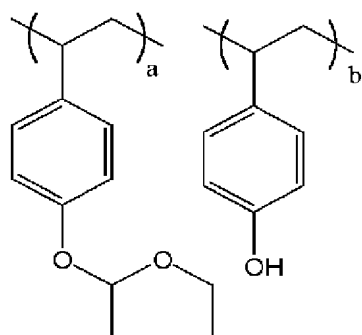


【0103】

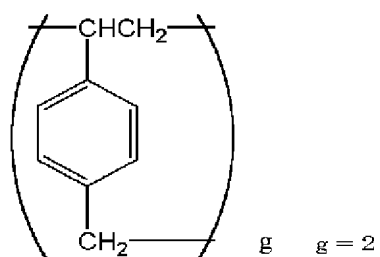
【化46】



ポリマー3 分岐数5



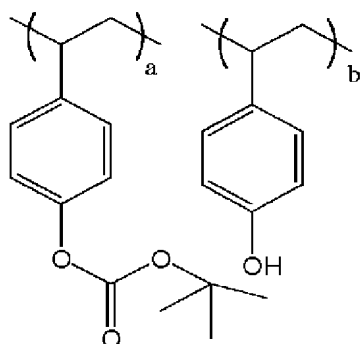
$a : b = 0.26 : 0.74$ ,  $M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.30$



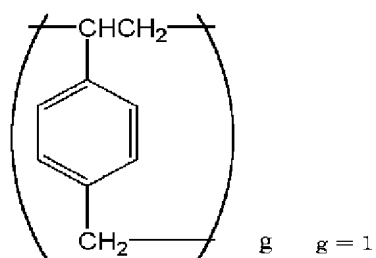
【0104】

【化47】

ポリマー4 分岐数3



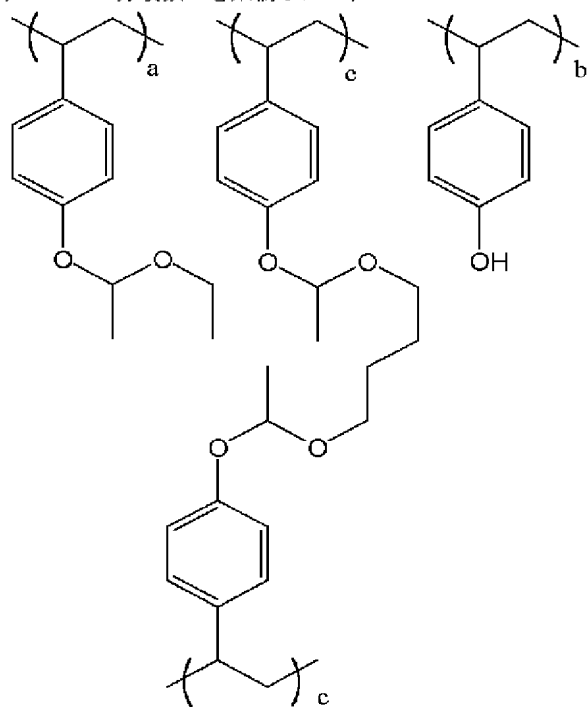
$a : b = 0.26 : 0.74$ ,  $M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.20$



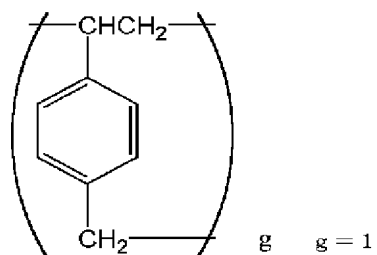
【0105】

【化48】

ポリマー 5 分岐数 3 を架橋したポリマー



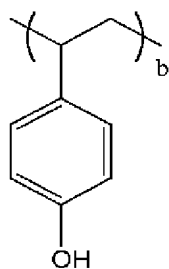
$a : b : c = 0.22 : 0.72 : 0.06$ ,  
 $M_w = 24,000$ ,  $M_w/M_n = 2.30$



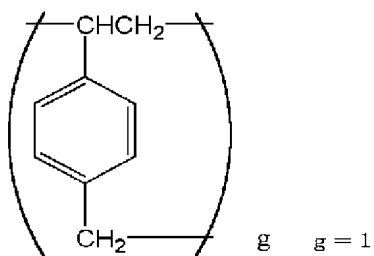
【0106】

【化49】

ポリマー6 分岐数3



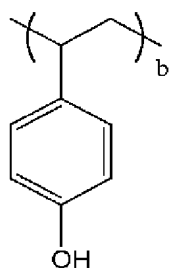
$M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.20$



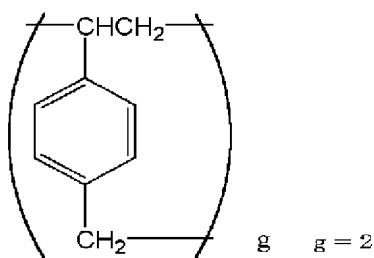
【0107】

【化50】

ポリマー7 分岐数5



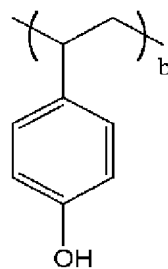
$M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.30$



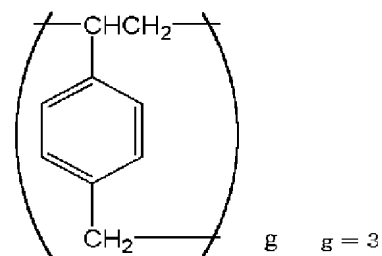
【0108】

【化51】

ポリマー8 分岐数9



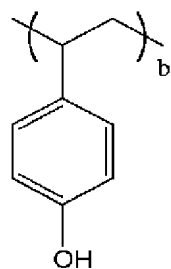
$M_w = 12,000$ ,  $M_w/M_n = 1.40$



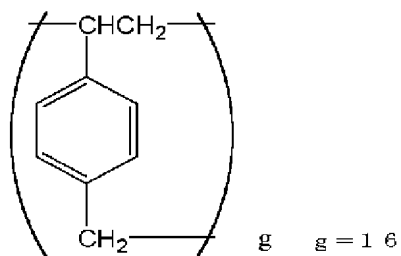
【0109】

【化52】

ポリマー9 分岐数33



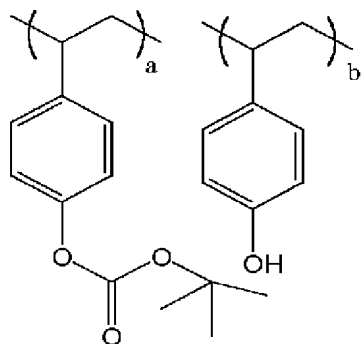
$a : b = 0.20 : 0.80$ ,  $M_w = 12,000$ ,  $M_w/M_n = 1.80$



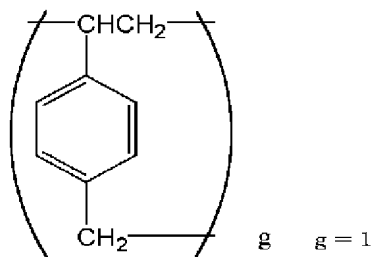
【0110】

【化53】

ポリマー10 分岐数3



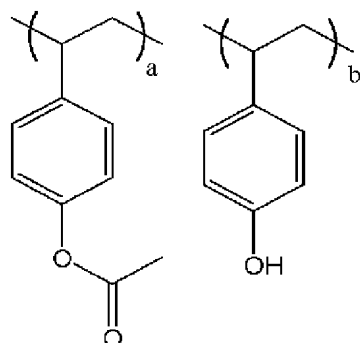
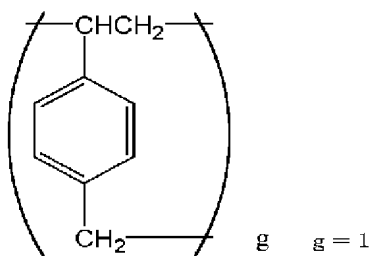
$a : b = 0.10 : 0.90$ ,  $M_w = 11,000$ ,  $M_w/M_n = 1.20$



【0111】

【化54】

ポリマー 11 分岐数 3


 $a : b = 0.10 : 0.90$ ,  $M_w = 11,000$ ,  $M_w / M_n = 1.20$ 


フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 小林 知洋  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA09 AB16  
BG00 BJ10  
4J100 AB02P AB04P AB07P AB07Q  
AE69R AE76R BA02R BA03P  
BA03Q BA12R BA20Q BA22Q  
BA34R BA51R BA58R BC03R  
BC04R BC43R BC49R BC53R  
BC65R BC83R CA04 CA05  
CA31 DA01 DA19 FA05 FA35  
FA43 HA11 HA19 HC11 HC29  
JA37 JA38